

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei  
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete  
rendezvénye

# **XXXVIII. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK**

*Program és előadás-összefoglalók*



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza  
Szeged, 2015. október 26-28.

Szerkesztették:

***Bohner Bíborka***

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

***Mesterházy Edit***

SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

ISBN 978-963-9970-64-9

# CINK-ALUMINÁT SPINEL ÚJSZERŰ ELŐÁLLÍTÁSA

**Bús Csaba<sup>1</sup>, Szabados Márton<sup>1</sup>, Sipos Pál<sup>2</sup>, Pálinkó István<sup>1</sup>**

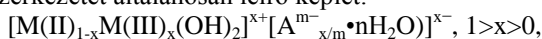
<sup>1</sup>Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 6720, Dóm tér 8

<sup>2</sup>Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720, Dóm tér 7

Ultrahangos kezeléssel kiegészített száraz és nedves őrlés kombinációjával, majd az azt követő ammóniás mosással fázistiszta ZnAl-LDH-át állítottunk elő. Ez a minta jó kiindulási anyaga volt a fázistiszta ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel előállításának.

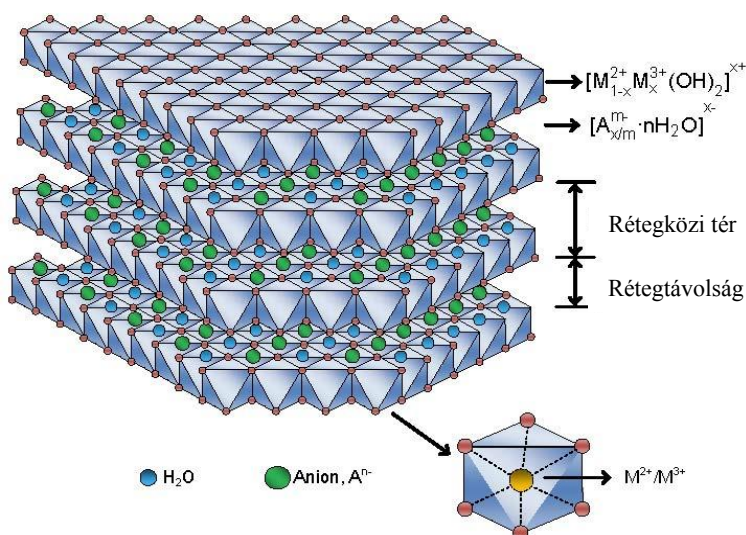
## Bevezetés

Az elmúlt két évtizedben a réteges kettős hidroxidok, angol nevükből adódóan LDH-ák (layered double hydroxides) komoly kutatói érdeklődést keltettek széleskörű felhasználhatóságuk miatt. Az LDH-ák a természetben is előforduló ásványyszerű anyagok, melyek a trigonális kristályrendszerű brucitból származtathatók úgy, hogy a kétértékű kationok (pl. Mg<sup>2+</sup>) egy részét izomorf szubsztitúcióval háromértékű fémionra (pl. Al<sup>3+</sup>) cseréljük. Az LDH-ák szerkezetét általánosan leíró képlet:



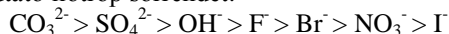
ahol M(II) és M(III) jelenti a két-, illetve háromértékű fémionokat, amelyekhez oktaéderesen koordinálódnak a hidroxidionok, A<sup>m-</sup> pedig a rétegek közt elhelyezkedő, a rétegek pozitív töltését kompenzáló aniont jelenti. A réteges kettős hidroxidok szerkezetét szemlélteti az 1. ábra.

**1. ábra A réteges kettős hidroxidok szerkezete.**



A tiszta és módosított LDH-ák felhasználhatók többek között katalizátorként, szelektív adszorbensként, ioncsere eljárásokban, polimer adalékanyagként, nanorészecskék

szintézisének alapanyagaként (a mechanikai tulajdonságok javítása mellett vázként szolgálhatnak a szupramolekuláris szerkezetek felépüléséhez). A felsorolt alkalmazási területek többsége az LDH-ák anioncsere folyamatain alapul, ilyenkor nagyon fontos, hogy a pozitív töltést kompenzáló anion gyengébben kötődjék meg a rétegek közt, mint a bejuttatni kívánt anion. Az anioncsere izotermák alapján felállítottak egy, az anionok kötődésének erősségét bemutató liotróp sorrendet:



A sorrend alapján látható, hogy a karbonácion kötődik meg legerősebben a rétegek között, az egyértékű anionok (pl. nitrát, jodid) gyengébben. A karbonácion megkötődése az esetek többségében nem kívánatos, ilyenkor a szintéziseket nitrogénatmoszféra alatt hajtják végre, a szén-dioxid kizárásával.

A rétegek közti távolságot befolyásolja a pH, a kristályosodás hőmérséklete és az anion tulajdonságai (mérete, elrendeződés, stb). A réteges kettős hidroxidok szerkezeti módosításának egy praktikus módja a fémionok arányának változtatása is.<sup>[1]</sup>

A réteges kettős hidroxidok egyik vizsgálati módszere a röntgendiffraktoметрия (XRD), az LDH-ákra jellemző a (003), (006), (009) reflexók periodicitása. Infravörös spektroszkópiával (IR) információt nyerhetünk a rétegeket alkotó fémionokról, interkalált anionokról és vízről is. Páztázó elektronmikroszkópiával (SEM) tanulmányozható a termék morfológiája, és az összehasonlítható a kiindulási anyagokéval. Az LDH-ák hevítés hatására három lépésben veszítik el víztartalmukat, ez termogravimetriás módszerrel (TG) követhető.

A spinelek az ionos szilárd anyagok egy fontos csoportját alkotják. Erősen elektropozitív fémionokból és erősen elektronegatív nemfémes ionokból állnak. Ezek az anyagok általában szulfidként, oxidként vagy jodidként alakulnak ki, a többi ionos kötésű vegyülettől a kristályszerkezetük különbözteti meg őket. A spinelek összetétele különböző lehet:  $\text{AB}_2\text{X}_4$ ,  $\text{A}_2\text{BX}_4$ , valamint  $\text{A}_3\text{X}_4$ . Az első összetétel tekinthető a klasszikus spinelnek, ezt normál 2-3 spinelnek is nevezik. A jelképezi a kétértékű fémiont, B a háromértékű kationt, X pedig a kétszeresen negatív töltésű aniont. Ezeket az anyagokat köbös kristályrács jellemzi.

A cink-aluminát spinel ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) a spinel-oxidok közé tartozik. Elterjedten alkalmazzák katalizátorként, illetve katalizált reakciók segédanyagaként, mert nagy a hőstabilitása és a felülete csak kismértékben hidrofób. Emellett fotoelektromos berendezésekben is megtalálható, mert széles a tiltott sávtartománya. A nanoszerkezetű anyagokat napjainkban intenzíven tanulmányozzák kiemelkedően előnyös optikai sajátságai miatt. Lumineszcencia sajátságai a részecskék mérete, a kristályszerkezet, és a rácsszennyezők eloszlása határozza meg.<sup>[2]</sup>

Kísérleti munkánk során célul tűztük ki a ZnAl-LDH előállítását egy újszerű módszerrel, ultrahang alkalmazásával, a szintézis optimalizálását, valamint a cink-aluminát spinel előállítását.

### Kísérleti rész

A szintézisekhez a cink-és alumínium-hidroxid keverékekből minden esetben 0,6 g-ot mértünk ki, majd golyósmalommal előőrlést hajtottunk végre mechanokémiai aktiválás (hibahelyek előidézése) céljából. A Zn/Al mólarányt 1:1 és 5:1 közt változtattuk. Az előőrölt keverékből 0,5 g-ot mértünk Eppendorf csövekbe és 2 ml folyadék hozzáadása után hajtottunk végre a szintéziseket ultrahangos kád segítségével, 35 kHz frekvenciával, 25°C-on. Az optimalizáláshoz változtattuk az előőrlés idejét, az ultrahangos kezelés idejét, valamint a hozzáadott NaOH-oldat koncentrációját. Az előállított LDH-át, tisztítás

érdekében 20 ml 25%-os ammónia oldattal kevertettük össze, majd szűrtük, és desztillált vízzel mostuk a maradék szilárd mintát, végül 60°C-on szárítottuk.

A spinel szerkezet előállításához az LDH mintákat 900°C-on kalcináltuk egy órán át izzító kemencében.

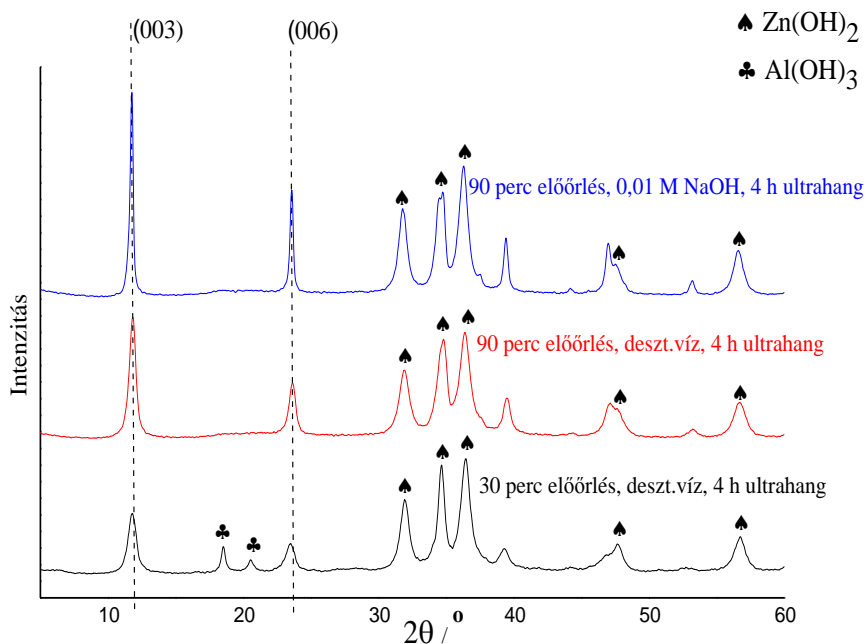
### Eredmények és értékelésük

A kísérleti eredmények alapján az előőrlés idejének növelésével az LDH-ákra jellemző reflexiók intenzitása nőtt, az  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  és  $\text{ZnO}$  reflexiói csökkentek, az alumínium-hidroxid jele 90 perc után teljesen eltűnt.

A réteges kettős hidroxidok egyik fő komponense a hidroxidion, így a NaOH-oldat alkalmazása jótékonyan befolyásolhatja a szintézist. Azonban a cink-és alumínium hidroxid is amfoter sajátosságú, lúgfeleslegben képes feloldódni, emiatt 0,5 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú oldatban nem keletkezhet LDH. Az ultrahangos kezelés időtartamának növelése során a 4 órás időtartam után nem tapasztaltunk számottevő változást.

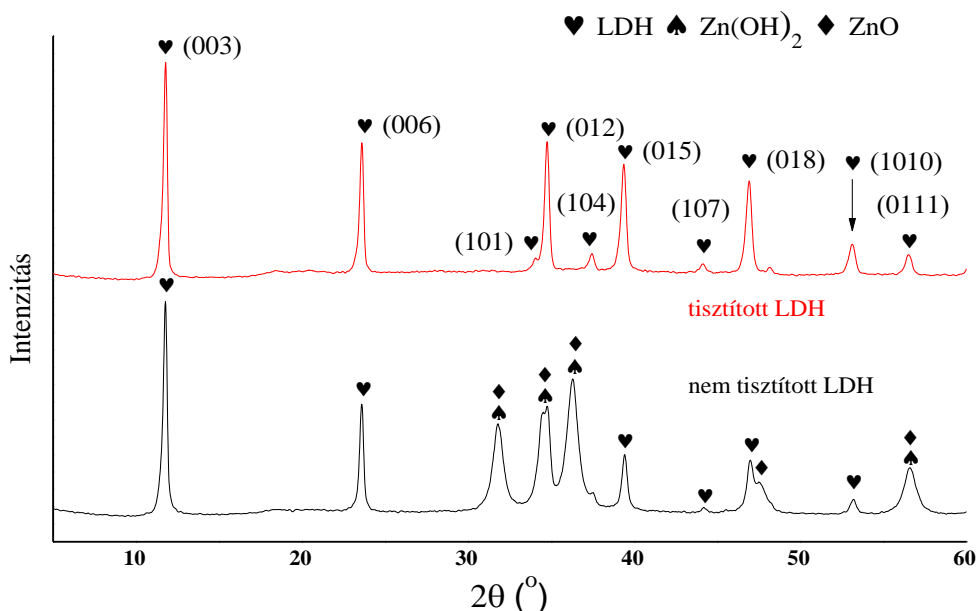
A kísérleti eredmények alapján a 90 perces előőrlést, 4 óra ultrahangos kezelést és 0,01 M koncentrációjú NaOH alkalmazását találtuk az optimális paramétereknek. A kísérletek eredményeit szemlélteti a 2. ábra.

**2. ábra Az előőrlés és a lúg hatásának szemléltetése, valamint az optimális paraméterekkel előállított LDH röntgendiffraktogramja.**



A kísérletek az LDH tisztítására vonatkozóan is sikeresek voltak. A 25%-os ammóniaoldattal sikerült eltávolítani az elreagálatlan cink-hidroxidot vízoldható  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$  komplex formájában, az LDH feloldását elkerülve. A tiszta LDH röntgendiffraktogramja látható a 3. ábrán.

3. ábra Az optimális körülmények mellett készített (3:1 kiindulási Zn/Al molarány, 90 perc előőrlés, 4 h ultrahangos kezelés, 2 ml 0,01 M NaOH oldat) és az ammóniaoldattal tisztított LDH-ák diffraktogramjai.



A tényleges Zn/Al arányt atomabszorpciós spektroszkópiával és EDX méréssel határoztuk meg, és 1:1-nek találtuk. A bemért fém-hidroxidok arányának változtatásával kapott LDH-ák összetételét az 1. Táblázat mutatja.

1. táblázat A Zn/Al molarány változtatásának hatása

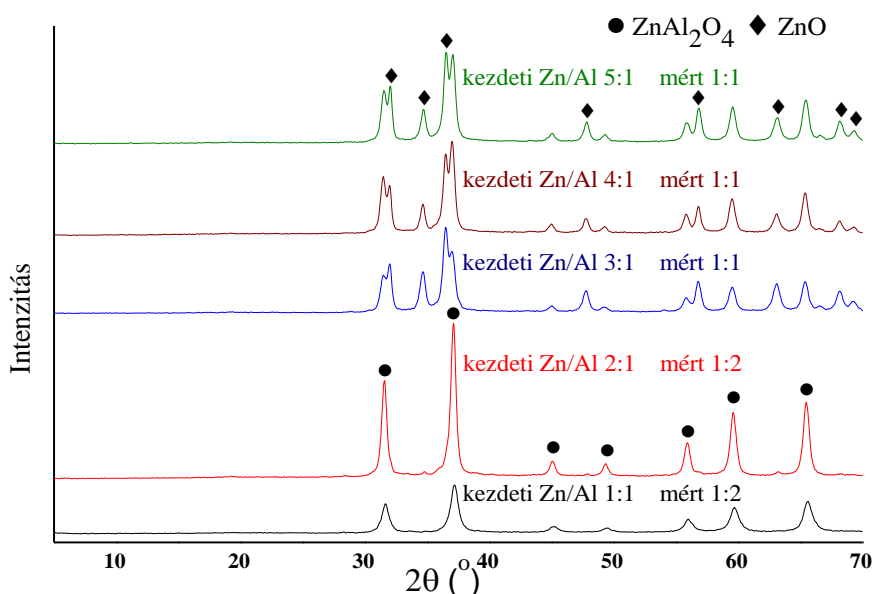
Kiindulási Zn/Al molarány	Tényleges Zn/Al molarány	Nominális képlet
1:1	1:2	$\text{ZnAl}_2(\text{OH})_6 \text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
2:1	1:2	$\text{ZnAl}_2(\text{OH})_6 \text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
3:1	1:1	$\text{Zn}_2\text{Al}_2(\text{OH})_8 \text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
4:1	1:1	$\text{Zn}_2\text{Al}_2(\text{OH})_8 \text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
5:1	1:1	$\text{Zn}_2\text{Al}_2(\text{OH})_8 \text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

A táblázatból jól látható, hogy abban az esetben, ha a Zn/Al arány nagyobb mint 3, akkor sem fog a tényleges Zn/Al molarány növekedni, értéke 1 marad. Ha ez az érték 3-nál alacsonyabb, akkor a tényleges molarány 1:2-nek adódik, és ugyancsak állandó marad. Ezek a tapasztalatok a gibbsit szubsztitúciós modelljével magyarázhatók: a  $\text{Zn}^{2+}$ -ionok a

gibbsitszerű alumínium-hidroxid üres oktaéderek üregeibe épülnek be, és/vagy cserélődnek az  $\text{Al}^{3+}$  ionokkal, és a réteges kettős hidroxid ebből a módosított gibbsit szerkezetből alakul ki. Érdeemes megemlíteni, hogy az LDH-ák kialakulása során igen ritka, de ismert, hogy a kétértékű fémion épül be háromértékű fémion rácsába.<sup>[3]</sup>

Az LDH-ák 2:1 és 1:1 kiindulási Zn/Al mólarányval potenciális prekursorai a  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  spinel előállításának, 500°C feletti hőmérsékleten történő kalcinálással. A  $\text{ZnAl}_2\text{-LDH}$  900°C feletti kalcinálása fázistiszta  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  spinelt eredményez. Ha a kiindulási Zn/Al arány 2:1, akkor a keletkezett spinelnek különösen magas a kristályossági foka. Magasabb Zn/Al arányoknál a spinel ZnO fázist is tartalmaz. A spinelek röntgendiffraktogramjait mutatja a 4. ábra.

**4. ábra A kalcinált LDH-ák röntgendiffraktogramjai különböző Zn/Al mólarányok esetén.**



## Összefoglalás

Összefoglalásként elmondható, hogy sikeresen megvalósítottuk a cink-aluminát spinel előállítását ZnAl-LDH prekursor segítségével, melynek szintézisét mechanokémiai és szonokémiai módszer kombinálásával valósítottuk meg. A szintéziskörülményeket optimalizáltuk, és sikerült anyagunkat megtisztítani az elreagálatlan cink-hidroxidtól.

## Irodalomjegyzék

- [1] Inayat A., Klumpp M., Schweiger W., *Applied Clay Science*, **2011**, 51, 452-459.
- [2] Tsai M. T., Chen Y.-X., Tsai P.-J., Wang Y.-K., *Thin Solid Films*, **2010**, 518, 9-11
- [3] Ma, S. L., Fan, C. H., Huang, G. L., Li, Y. M. Yang, X. J., Ooi, K. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 2079-2083.